

Patent number: DE69104864T
Publication date: 1995-03-23
Inventor: PRIBAT DIDIER (FR); LECLERC PIERRE (FR);
 LEGAGNEUX PIERRE (FR); COLLET CHRISTIAN (FR)
Applicant: THOMSON CSF (FR)
Classification:
 - international: **C30B11/12; C30B23/00; C30B25/00; H01J9/02;**
C30B11/00; C30B23/00; C30B25/00; H01J9/02; (IPC1-
7): C30B11/12; C30B29/62; H01J9/02
 - european: **C30B11/12; C30B23/00F; C30B25/00F; H01J9/02B2**
Application number: DE19916004864T 19910215
Priority number(s): FR19900002258 19900223

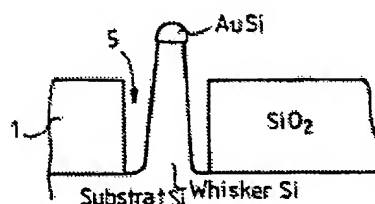
Also published as:

EP0443920 (A1)
 JP5097598 (A)
 FR2658839 (A1)
 EP0443920 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE69104864T
 Abstract of corresponding document: **EP0443920**

Growth process according to which a layer (1) of a material which has openings (5) is produced at the surface of a substrate. A material which, when it is liquid, can absorb the material to be grown is deposited in each opening. The growth is then carried out in vapour phase. The material of the layer (1) is chosen so that at its surface there should be neither growth nor nucleation during the growth in vapour phase. Applications: production of accurately positioned filamentary monocrystals. Production of point microcathodes.



FIG_2-g

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧7 EP 0 443 920 B1

⑩ DE 691 04 864 T 2

⑥1 Int. Cl.⁶:
C 30 B 11/12
C 30 B 29/62
H 01 J 9/02

②1 Deutsches Aktenzeichen:	691 04 864.9
⑧6 Europäisches Aktenzeichen:	91 400 395.9
⑧8 Europäischer Anmeldetag:	15. 2. 91
⑧7 Erstveröffentlichung durch das EPA:	28. 8. 91
⑧7 Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:	2. 11. 94
④7 Veröffentlichungstag im Patentblatt:	23. 3. 95

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
23.02.90 FR 9002258

⑦3 Patentinhaber:
Thomson-CSF, Paris, FR

⑦4 Vertreter:
Prinz, E., Dipl.-Ing.; Leiser, G., Dipl.-Ing.;
Schwepfinger, K., Dipl.-Ing.; Bunke, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Degwert, H., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte,
81241 München

⑧4 Benannte Vertragsstaaten:
DE, GB, NL

⑦2 Erfinder:
Pribat, Didier, F-92045 Paris la Defense, FR; Leclerc,
Pierre, F-92045 Paris la Defense, FR; Legagneux,
Pierre, F-92045 Paris la Defense, FR; Collet,
Christian, F-92045 Paris la Defense, FR

⑥4 Verfahren zur gesteuerten Züchtung von nadelförmigen Kristallen und ihre Verwendung zur Herstellung
spitzenförmiger Mikrokathoden.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die
Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das
erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und
zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist
(Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II 5 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht
worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 691 04 864 T 2

DE 691 04 864 T 2

EP 0 443 920

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gesteuerten Züchtung von nadelförmigen Kristallen und seine Anwendung auf die Herstellung von spitzen Mikrokathoden. Insbesondere hat die Erfindung mit dem Gebiet der kontrollierten Züchtung von filamentförmigen Einkristallen des Typs der "Whisker" zu tun. Sie ermöglicht es mittels einer bekannten Methode (VLS-Methode), die in den 60er Jahren entwickelt wurde, regelmäßige Matrizen von filamentförmigen Kristallen mit kontrollierter Höhe und Durchmesser zu erhalten.

Eine mögliche Anwendung ist die Herstellung von Matrizen aus Mikrospitzen für Feldeffektkathoden.

Whisker sind filamentförmige Monokristalle, die ein Verhältnis von Länge zu Durchmesser von mehr als 10 aufweisen. Sie sind seit sehr langer Zeit bekannt, aber das Interesse an diesem Kristalltyp wurde zu Beginn der 50er Jahre geweckt, als Herring und Galt in dem Dokument Physical Review 85 (1952), 1060 nachwiesen, daß diese Kristalle mechanische Eigenschaften aufweisen, die denjenigen von Monokristallen entsprechen.

E.I. GIVARGIZOV hat diese Technik ebenfalls bestens veranschaulicht: in "Current Topics in Materials Science", Vol. 1, herausgegeben von E. KALDIS, North Holland 1978, S. 79.

Zwei Mechanismen wurden zur Erklärung des filamentförmigen Wachstums in einer weitgehend anisotropen Dampfphase vorgebracht, nämlich ein Mechanismus, der die Existenz einer schraubenförmigen Dislokation am Zentrum des Kristalls postuliert, wobei sich diese wie eine nicht zu sättigende Atomstufe verhält (gewundene Züchtung des Kristalls um die

Achse der Dislokation), sowie ein VLS-Mechanismus (für Vapor-Liquid-Solid), der die Anwesenheit einer flüssigen Phase am Gipfel des Whiskers als wesentliche Quelle der Anisotropie vorsieht.

Das Prinzip der VLS-Methode ist in Fig. 1a und 1b für ein Siliciumsubstrat (111) dargestellt; es ist vorgesehen, daß zwischen die Dampfphase und den Festkörper eine Flüssigkeitsschicht gesetzt wird, in der das Si löslich ist. Da die Flüssigkeitsoberfläche nicht zu sättigende Adsorptionsorte (denn es findet eine sofortige Lösung des Adsorbats und eine Erneuerung des Ortes statt) in großer Zahl aufweist (jedes Oberflächenatom der Flüssigkeit ist potentiell ein Adsorptionsort), ist sie demnach ein privilegierter Abscheidungsart am Ursprung der Wachstumsanisotropie.

Das gelöste Adsorbat ruft dann eine Übersättigung der Flüssigkeit hervor, die dann den Festkörper an der Grenzfläche (Flüssigkeit/Festkörper) austreibt, so daß erneut ein Gleichgewicht entsteht; der Flüssigkeitstropfen steigt nach und nach an dem ausgetriebenen Kristall nach oben, der die Form eines Whiskers mit einem Durchmesser annimmt, der gleich demjenigen des Flüssigkeitstropfens ist.

Fig. 1a und 1b stellen die Anwendung des VLS-Prinzips auf Silicium dar; allerdings lassen sich natürlich viele verschiedene Substrate in Verbindung mit ebenso unterschiedlichen Flüssigkeitstropfen verwenden (vgl. z.B. GIVARGIZOV loc.cit.).

Nach den bekannten Techniken lassen sich demnach auf einem Substrat filamentförmige Monokristalle züchten. Allerdings ist diese Züchtung nicht gesteuert, und die Züchtungspunkte liegen zufällig und unregelmäßig auf der Oberfläche des Substrats.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur gesteuerten Züchtung von filamentförmigen Monokristallen (Whiskern) unter Verwendung der VLS-Methode. Die Erfindung ermöglicht also durch die Steuerung dieser Züchtung, an ausgewählten Punkten der Oberfläche des Substrats filamentförmige Monokristalle herzustellen und beispielsweise Filamentmatrizen herzustellen.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur gesteuerten Züchtung von nadelförmigen Kristallen, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte aufweist:

- einen ersten Schritt der Herstellung einer ersten Schicht auf einem Substrat, die aus einem Material besteht, auf dem weder eine Züchtung noch eine Nukleation des in den späteren Schritten zu züchtenden Materials vorliegen kann;
- einen zweiten Schritt der Herstellung wenigstens einer Öffnung in der ersten Schicht;
- einen dritten Schritt der Abscheidung wenigstens eines Materials in der Öffnung, in dem sich das Dampfphasenmaterial (das zu züchtende Material) lösen kann, sowie ausgehend von dem Tropfen;
- einen vierten Schritt der Schmelzerhitzung des Materials des dritten Schritts und der Dampfphasenzüchtung des zu züchtenden Materials in der Öffnung in Form eines filamentförmigen Kristalls.

Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer spitzen Mikrokathode unter Anwendung des obigen Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, daß es vor dem zweiten Herstellungsschritt eine Phase der Herstellung einer dritten Schicht aus einem elektrisch leitenden Material aufweist, auf den eine weitere Phase der Herstellung einer vierten Schicht aus einem dielektrischen Material folgt, das als Passivierungsschicht dient.

Die verschiedenen Aufgaben und Charakteristika der Erfindung ergeben sich deutlicher aus der folgenden Beschreibung und den beigefügten Figuren, die folgendes darstellen:

- Fig. 1a und 1b eine bekannte Züchtungstechnik, die bereits oben beschrieben wurde;
- Fig. 2a bis 2g ein Verfahren zur Züchtung von Monokristallen nach der Erfindung;
- Fig. 3 eine durch das Verfahren der Erfindung erhaltene Spitzenelektrode;
- Fig. 4a bis 4c ein Verfahren zur Herstellung einer spitzen Mikrokathode nach der Erfindung;
- Fig. 5 eine detaillierte Ansicht einer Spitzenelektrode, die durch das Verfahren von Fig. 4a bis 4e erhalten wurde;
- Fig. 6a bis 6d eine Variante des Herstellungsverfahrens nach der Erfindung;
- Fig. 7a bis 7d eine weitere Variante des Herstellungsverfahrens nach der Erfindung.

Unter Bezugnahme auf Fig. 2a bis 2g wird zunächst des Basisverfahrens nach der Erfindung beschrieben.

Wie dies in Fig. 2a dargestellt ist, wird beispielsweise ein Si- oder ein GaAs-Substrat mit einer Vorzugsorientierung (111) verwendet, auf dem eine Schicht 1 aus SiO_2 mit einer Dicke von typischerweise zwischen 0,1 Mikrometern und einigen Mikrometern aufgebracht (oder durch Oxidation erhalten) wird.

Dann wird eine Schicht aus einem lichtempfindlichen Harz (oder eine Oberflächenmetallmaske) aufgebracht, die belichtet und entwickelt wird (optisch oder mit Hilfe eines Elektronenstrahls), so daß im wesentlichen kreisförmige Öffnungen 5 mit einem Durchmesser zwischen 0,1 und 2 μm in einem Schritt von 0,5 bis einigen Mikron hergestellt sind. Damit erhält man eine Struktur, wie sie in Fig. 2b dargestellt ist.

Dann wird unter Verwendung der Harzmaske (oder gegebenenfalls der Metallmaske) durch RIE (Reactive Ion Etching) das darunterliegende Siliciumdioxid geätzt (Fig. 2c).

Dann wird durch Verdampfung eine Schicht aus einem Metall wie Gold (oder auch aus Ag, Cu, Pt, Pd, Ni, Gd, Mg, Os, ...) mit einer Dicke von 1 nm bis 500 nm aufgebracht, die an den Durchmesser der Öffnungen in dem SiO_2 angepaßt wird (je kleiner der Durchmesser der Öffnungen ist, desto geringer ist auch die Dicke der Metallschicht) (Fig. 2d).

Danach wird (Fig. 2e) das Harz oder eben die Metallmaske (in diesem Fall wird mit einer elektrochemischen Lösung gearbeitet) gelöst, um das Harz und die Au-Abscheidung auf dem oben erwähnten Harz zu entfernen.

Sämtliche in Fig. 2d und 2e dargestellten Operationen bilden eine herkömmliche Lift-Off-Operation.

In diesem Stadium des Verfahrens wurden präzise lokalisierte Metallpunkte (z.B. aus Gold) erhalten. Beispielsweise ließ sich eine Matrix aus Goldpunkten erhalten.

Im Lauf des folgenden Schritts greift man zur Züchtung eines Halbleiter- oder anderen Materials auf den vorher selektiv abgeschiedenen Metallpunkten; dafür und immer noch nach dem Beispiel des Siliciums wird das so erhaltene Substrat in einen CVD-Abscheidungsreaktor in einer Atmosphäre aus $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ oder $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$ oder SiCl_4 oder auch $\text{SiHCl}_3 + \text{HCl}$ (immer noch unter Verwendung von H_2 als Trägergas) eingebracht, und die Temperatur wird auf typischerweise zwischen 400 und 1000°C gebracht.

Unter diesen Bedingungen erhält man die Bildung einer flüssigen Phase (AuSi, AuP, AuCu ...) des eutektischen Typs oder nicht in jeder Mikraufnahme von SiO_2 .

Wie oben erläutert, liegt eine Vorzugsadsorption der Moleküle der Gasphase an den Flüssigkeitströpfchen vor, wodurch sich eine lokale Züchtungsanisotropie ergibt.

Typischerweise wird ein gasförmiges Gemisch aus SiH_4 und HCl verwendet, um eine Abscheidungsselektivität zu erhalten und die Nukleation des Siliciums auf dem Siliciumdioxid zu vermeiden, wie dies beispielsweise in den folgenden Dokumenten beschrieben wurde:

- J.O. BORLAND, C.I. DROWLEY

Solid State Technology, August 1985, S. 141

- L. KARAPIPERIS et al.

Proceedings of the 18th Int. Conf. on Solid State Devices and Materials TOKYO 1986, S. 173

Auf diese Weise ist man sicher, daß nur auf Höhe der Flüssigkeitströpfchen eine Abscheidung vorliegt, die die Züchtung der Whisker ermöglicht (Fig. 2f). Fig. 2g stellt eine solche Züchtung im einzelnen dar.

Damit erhält man regelmäßige zweidimensionale Whisker-Netze.

Insbesondere wenn die Metallabscheidungen in Form einer Matrix realisiert wurden, läßt sich eine Matrix aus filamentförmigen Monokristallen (Whiskern) erhalten.

Eine der möglichen Anmeldungen besteht in der Herstellung von Netzen aus Feldeffektmikrokathoden; die typischen Abmessungen einer solchen Mikrokathode sind wie folgt:

- Abmessungen an der Basis = $1,5 \mu\text{m}$
- Höhe = $1,5 \mu\text{m}$

Eine solche Mikrokathode weist folgende elektrische Charakteristika auf:

Feldemission für $E = 30 \times 10^6 \text{ V/cm}$ (in etwa),
 Gitter-Spannung $= 50 \text{ V} < V_G < 300 \text{ V}$
 Spitzenstrom $= 0,1 \mu\text{A} < I_p < 100 \mu\text{A}$
 Spitzendichte $= 10^6/\text{cm}^2$

Unter Bezug auf Fig. 4a bis 4e wird nun ein Verfahren zur Herstellung von spitzen Mikrokathoden beschrieben, das das oben beschriebene Züchtungsverfahren verwendet. Das folgende Verfahren ermöglicht die selbstjustierte Herstellung von Netzen aus Mikrokathoden auf der Grundlage von Whiskern.

Es wird von einer in Fig. 4a dargestellten Struktur ausgegangen, die aus einem Substrat auf der Grundlage von Si(111) gebildet ist, das typischerweise mit den folgenden Schichten überdeckt ist:

- Schicht 1 aus SiO_2 oder Gitter-Dielektrikum (Dicke von 1 bis $10 \mu\text{m}$),
- Gitter-Schicht 2 aus Metall (oder entartetem polykristallinen Silicium) mit einer Dicke von 0,1 bis $1 \mu\text{m}$ (G),
- Passivierungsschicht 3.

Das Gitter wird mit Hilfe einer sehr dünnen Passivierungsschicht 3 aus SiO_2 oder Si_3N_4 passiviert, um darauf während der späteren Abscheidungsoperation die Nukleation zu vermeiden; auf der Einheit wird eine Schicht 4 aus Harz aufgebracht.

Nach der Bestrahlung, Freilegung und Entwicklung des Harzes werden in der vorher erhaltenen Verbundstruktur durch RIE Öffnungen wie 5 geätzt, wie dies in Fig. 4b dargestellt ist. Diese Öffnungen sind typischerweise kreisförmig und weisen beispielsweise einen Durchmesser zwischen 0,1 und 2 auf.

Der Schritt dieser Öffnungen kann beispielsweise von 0,5 Mikrometern bis 2 Mikrometer betragen.

Dann wird (Fig. 4c) auf der gesamten Struktur eine Metallabscheidungsoperation durchgeführt (z.B. Gold), wonach eine "Lift-Off"-Operation (Fig. 4d) so durchgeführt wird, daß die Schicht 4 aus Harz und das Metall, das sich auf dieser Schicht befindet, entfernt werden.

Danach läßt man (Fig. 4e) ausgehend von geschmolzenen metallisierten Zonen (wie der Zone 5) Whisker wie 6 auf die Weise wachsen, wie dies oben beschrieben wurde.

Wird die Temperatur während des Abscheidungsschritts verändert, dann läßt sich ein veränderter Durchmesser der Whisker erhalten. So bringt ein Absenken der Temperatur eine Verkleinerung dieses Durchmessers mit sich.

Durch diesen abnehmenden Durchmesser lassen sich ganz einfach durch eine gesteuerte Oxidationsbehandlung nach der Abscheidung sehr scharfe Mikrospitzen erhalten. Da die Oxidation nämlich ein isotroper Prozeß ist, wird das Silicium ausgehend von dem Gipfelteil der Whisker fortschreitend in SiO_2 umgeformt, und die Grenzfläche Si/SiO_2 behält notwendigerweise die Form einer Spitze. Dann muß nur das durch Oxidation gebildete Siliciumdioxid beseitigt werden, um die Mikrospitzen aus Si aufzudecken.

Während des Abscheidungsschritts kann auch eine Dotierung der Whisker durchgeführt werden, indem dem Gemisch aus $\text{SiH}_4 + \text{HCl}$ Arsin (AsH_3), Phosphin (PH_3) usw. für eine n-Dotierung oder auch Diboran (B_2H_6) für eine p-Dotierung beigegeben wird.

Damit lassen während des Wachstums n-p-Übergänge herstellen.

Oben wurde die Bildung von Me-Si-Legierungen betrachtet, worin Me ein sehr schwach lösliches Metall ist (Löslichkeit in der Größenordnung von 10^{15} bis 10^{17} at/cm³ in Silicium oder GaAs und allgemein in dem das Substrat bildenden Material).

Allerdings kann eine Legierung verwendet werden (z.B. Sb - Si, As - Si, Ga - Si, Al - Si ...), bei der das Metall oder Halbmetall (Al, Ga, As, Sb ...), das in den Züchtungszonen der Whisker aufgebracht wird und Bestandteil der Legierung ist, in Silicium (oder in GaAs oder dem Substrat) stark löslich ist, wobei die Löslichkeit typischerweise über 10^{19} at/cm³ liegt (die maximale Löslichkeit liegt beispielsweise für As bei 1000° C in Si bei $1,8 \cdot 10^{21}$ /cm³).

Unter diesen Bedingungen ergibt sich entsprechend dem Wachstum der Whisker eine merkliche Verringerung der Größe des Tröpfchens. Diese Größenverringerung liegt an einem deutlichen Einbau des Legierungselements von Si in dem gezüchteten Whisker; dies setzt sich in eine korrelative Verringerung des Durchmessers des Legierungstropfens um, und die Whisker weisen damit natürlich die Form von Mikrospitzen auf. Der Züchtungsprozeß hört von allein auf, wenn das gesamte Legierungselement in jeden Whisker eingebaut ist.

Will man beispielsweise, was nicht einschränkend sein soll, eine Matrix aus Mikrokathoden auf der Basis von Whiskern aus Si mit einer Länge von 5 µm wachsen lassen, dann wird in den Hohlräumen aus SiO₂ (Fig. 4c und 4d) Gallium in einer Größenordnung von 0,03 µm aufgebracht (die Atomdichten von Si und Ga sind benachbart und liegen in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{22}$ At/cm³, und die maximale Löslichkeit von Ga in Si bei 1000° C liegt in der Größenordnung von $3 \cdot 10^{19}$ /cm³). In diesem Fall hört das Wachstum von selbst auf, wenn das gesamte Legierungselement verbraucht ist (hier Ga), d.h. in Anbetracht der oben erwähnten Löslich-

keit von Ga in Si, wenn die Whisker eine Höhe von 5 μm erreicht haben.

Ein weiteres Beispiel betrifft die Verwendung eines Substrats aus GaAs. In diesem Fall wird in den Mikroaufnahmen Gallium angeordnet, und man arbeitet unter einem Strom von AsH_3 oder As_2 oder As_4 . In der Folge erhält man ein Wachstum von GaAs, das von selbst aufhört, wenn das Gallium des Tropfens in den Kristall eingebaut ist.

Diese verschiedenen Beispiele sind nicht einschränkend und dienen einfach zur Veranschaulichung des fortschreitenden Einbaus eines der Legierungselemente, die den flüssigen Mikrotropfen bilden, wodurch sich korrelativ eine Selbstbearbeitung der Mikrospitzen ergibt.

Fig. 5 faßt dieses Prinzip zusammen, wobei sie zu verschiedenen Zeitpunkten t_i , ($t_{i+1} > t_i$) die Morphologie des Tröpfchens und des darunterliegenden Kristalls zeigt. Mit dem Zeitablauf nimmt der Größe des Tröpfchens ab, was zu einer Bearbeitung der Mikrospitze führt. Andeutungsweise sind in Fig. 5 verschiedene geometrische Parameter genauer angegeben.

Das Verfahren wurde unter Bezug auf binäre Legierungen erläutert; selbstverständlich könnten auch ternäre (z.B. AsGaSi) oder quaternäre Legierungen verwendet werden.

Eine weitere Methode zur Bildung von lokalisierten Mikrotropfen kann auch in die Praxis umgesetzt werden, indem ein Ausgangssubstrat aus GaAs verwendet wird, auf dem zunächst eine Schicht 16 aus SiO_2 oder Si_3N_4 (Fig. 6a) mit einer typischen Dicke von zwischen 0,1 und 10 μm aufgebracht wird. In dieser Schicht aus Dielektrikum werden ebenso wie bei dem vorhergehenden Verfahren Mikroaufnahmen 5 geätzt (Fig. 6b). Dann wird das Substrat aus GaAs (in einem evakuierten oder gespülten Raum) erhitzt, wodurch die Verdamp-

fung des Arsens bewirkt wird und damit Tröpfchen aus Ga erscheinen, die an dem Ort lokalisiert sind, wo die Vorzugsverdampfung stattfindet, d.h. in den Mikroaufnahmen 5. Es findet also eine Selbstjustierung der Tröpfchen mit den Aufnahmen aus Dielektrikum statt (Fig. 6c). Dann läßt man ein gasförmiges Züchtungsgemisch des Typs $\text{GaCl} + \text{As}_4$ eintreten, das beispielsweise in einem VPE-Reaktor durch die Methode mit Arsenrichlorid (AsCl_3) erhalten wurde, oder auch ein Gemisch wie $\text{AsH}_3 + \text{TMG}$ (Trimethylgallium) oder TEG (Triehtylgallium), um die Züchtung von Whiskern aus GaAs zu erhalten (Fig. 6d). Es versteht sich von selbst, daß sich Whisker erhalten lassen, die durch Übereinanderlagerung von GaAs, GaAlAs usw. gebildet sind, indem geeignete Generatorgase verwendet werden.

Fig. 7a bis 7d stellen eine Variante dieses Verfahrens dar.

Nach diesem beispielhaft angegebenen Verfahren wird auf einem Substrat aus Silicium eine Schicht 7 aus GaAs aufgebracht.

Dann wird die Schicht 7 mit einer Schicht 16 aus SiO_2 oder Si_3N_4 überdeckt (Fig. 7a).

Wie oben werden in der Schicht 16 Öffnungen 5 hergestellt (Fig. 7b).

Dann wird die Einheit auf eine solche Temperatur erhitzt, daß eine Verdampfung des Arsens der Schicht aus GaAs stattfindet, die in den Öffnungen 5 freigelegt ist. Demnach bleibt in jeder Öffnung 5 ein Galliumtropfen (Fig. 5c). Dann wird, wie in Fig. 7d dargestellt, die Züchtung von Whiskern mit Hilfe eines Gases wie SiH_4 für Whisker aus Si oder der obengenannten Gase ($\text{GaCl} + \text{As}_2$ oder TMG, TEG + AsH_3) durchgeführt, um die Züchtung von GaAs-Whiskern zu erhalten.

Selbstverständlich könnte bei diesem Verfahren das Substrat ein anderes Halbleitermaterial als Silicium sein. Der wichtige Punkt bei diesem Verfahren liegt darin, daß zur Herstellung des Materialtropfens, der die Züchtung eines Whiskers ermöglicht, eine Schicht 7 aus einem Material hergestellt ist, das durch Verdampfung in jeder Öffnung 5 einen flüssigen Bestandteil liefert, der den oder die Bestandteile (in Form von gasförmigen Vorläufern) des in Form von Whiskern zu züchtenden Materials absorbieren kann.

Die Bearbeitung der Form der Mikrospitzen kann durch andere Techniken durchgeführt werden.

Insbesondere kann erfindungsgemäß vorgesehen sein, daß ein Element der Legierung des Flüssigkeitstropfens beim Erhitzen leicht flüchtig ist. Im Falle der Gegenwart von Arsen in dieser Legierung wird dieses Arsen beispielsweise durch Beigabe von AsH_3 in den Gasstrom bei der Züchtung stabilisiert.

Durch die Verringerung des AsH_3 -Stroms wird eine Verdampfung des Arsens des Flüssigkeitstropfens ermöglicht, und dadurch ergibt sich über die Verringerung des Volumens eine Verkleinerung des Querschnitts des entsprechenden Filaments.

In dem Gasstrom kann auch ein korrosives Gas vorgesehen sein, daß den Angriff auf wenigstens eines der Elemente der Flüssigkeitslegierung ermöglicht. Im Falle eines Tropfens, der Gallium enthält, wird beispielsweise ein HCl -Gas vorgesehen, das mit den Züchtungsgasen gemischt wird, woraus sich mit Gallium $GaCl$ ergibt. Je nach der Menge des HCl kommt man zu einer entsprechendne Verringerung der Größe des Tropfens.

Während es das oben unter Bezug auf Fig. 1 bis 7d beschriebene Verfahren ermöglicht, Mikrospitzen mit der in Fig. 8

dargestellten allgemeinen Form zu erhalten, ermöglichen es die Verfahren der Veränderung eines Flüssigkeitstropfens, wie dasjenige, das ein flüchtiges Element in dem Flüssigkeitstropfen vorsieht, oder dasjenige, das ein korrosives Gas in dem Gasstrom vorsieht, eine Mikrospitze beispielsweise des Typs zu erhalten, der in Fig. 9 dargestellt ist. In dieser Figur 9 ist zu sehen, daß während des Wachstums der Höhe h der Mikrospitze die Ausdehnung des flüssigen Tropfens rasch verringert wurde.

Aus dem oben Gesagten ergibt sich folgendes:

- die Erfindung betrifft eine Methode zur einfachen und wiederholbaren Lokalisierung der Position von Tropfen aus flüssigen Störstellen;
- die Erfindung betrifft eine Methode zur Erzeugung von Tropfen "in situ".
- die Erfindung betrifft eine Methode zur Bildung von Whiskern mit abnehmendem Durchmesser.

EP 0 443 920

Patentansprüche:

1. Verfahren zur gesteuerten Züchtung von nadelförmigen Kristallen, dadurch gekennzeichnet, daß es die folgenden Schritte aufweist:

- einen ersten Schritt der Herstellung einer ersten Schicht (1) auf einem Substrat, die aus einem Material besteht, auf dem weder eine Züchtung noch eine Nukleation des in den späteren Schritten zu züchtenden Materials vorliegen kann;

- einen zweiten Schritt der Herstellung wenigstens einer Öffnung (5) in der ersten Schicht (1);

- einen dritten Schritt der selektiven Abscheidung wenigstens eines Materials in der Öffnung (5), das sich im flüssigen Zustand lösen und das zu züchtende Material absorbieren kann;

- einen vierten Schritt der Schmelzerhitzung des Materials des dritten Schritts und der Dampfphasenzüchtung des zu züchtenden Materials in der Öffnung (5) in Form eines filamentförmigen Kristalls.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Schritt der Herstellung einer Öffnung (5) durch Abscheidung einer Maske und Angriff des Materials der ersten Schicht (1) durch die Maske durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Abscheidungsschritt durch Verdampfung des Materials durchgeführt wird, worauf das Entfernen der Maske und des an der Oberfläche der Maske aufgetragenen Materials folgen.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem ersten Schritt der Herstellung der ersten Schicht (1) eine Phase der Abscheidung einer zweiten Schicht aus einem Material vorausgeht, das einen Bestandteil enthält, in dem sich das Substrat lösen kann, und daß der dritte Abscheidungsschritt durch Verdampfung durchgeführt wird, die es ermöglicht, in der Öffnung (5) nur diesen Bestandteil zu behalten.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat Silicium ist und das beim dritten Schritt abgeschiedene Material ein Metall wie Au, Cu, Pt, Pd, Ni, Gd, Mg ist, und daß der vierte Schritt mit einem Gas aus SiH_4 und HCl oder SiH_2Cl_2 und HCl oder SiCl_4 durchgeführt wird.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat GaAs ist und der vierte Schritt mit einem Gas aus $\text{GaCl} + \text{As}_4$ oder TMG, TEG + AsH_3 durchgeführt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der dritte Schritt durch Verdampfung des Arsens des GaAs durchgeführt wird, das sich in der Öffnung befindet, so daß ein Galliumtropfen in der Öffnung gebildet wird.

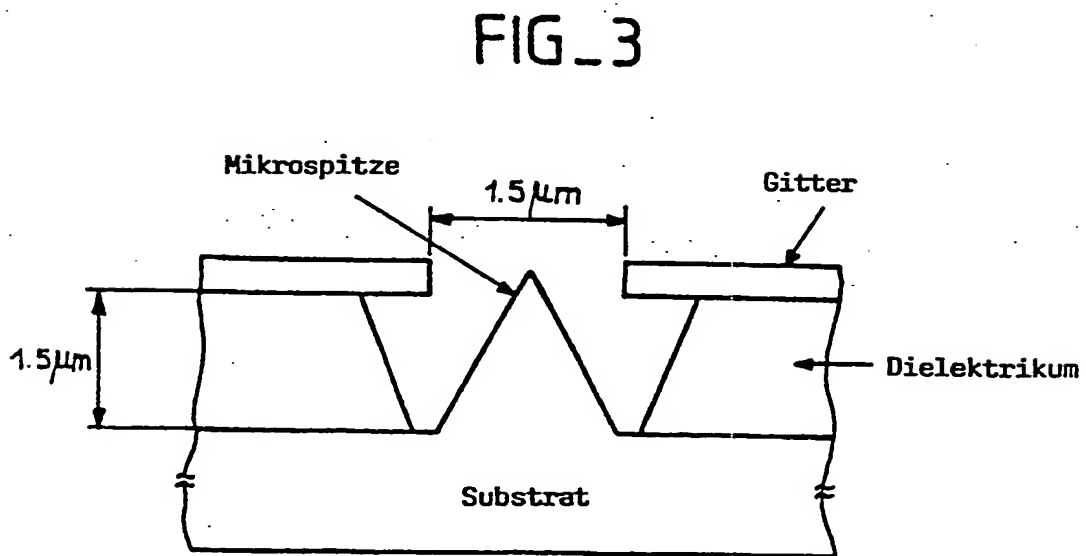
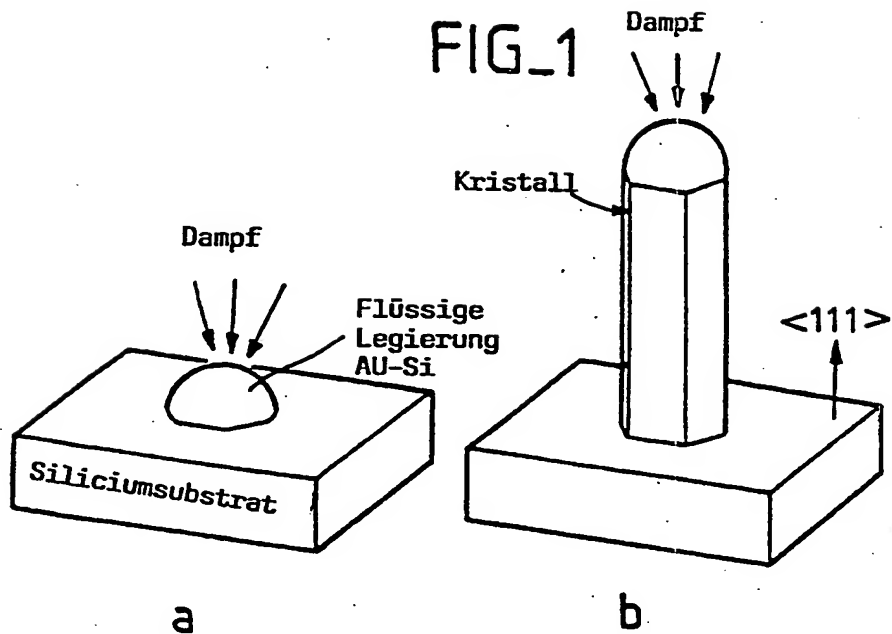
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß eine Temperaturänderung beim vierten Züchtungsschritt vorgesehen wird, um die Breite (den Durchmesser) des filamentförmigen Kristalls zu ändern.

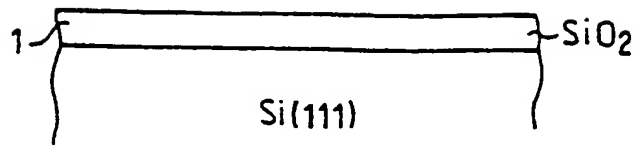
9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Material des dritten Schritts einen Bestandteil enthält, der bei der Züchtungstemperatur des vierten Schritts flüchtig ist, und daß die Züchtung des vierten Schritts in Gegenwart eines Gases stattfindet, das die Kontrolle der Verdampfung dieses Bestandteils ermöglicht.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Züchtung eines korrosiven Gases, das den Angriff auf wenigstens einen Bestandteil des beim dritten Schritt aufgetragenen Materials ermöglicht, wobei die Menge dieses korrosiven Gases so kontrolliert wird, daß der Angriff auf diesen Bestandteil kontrolliert ist.

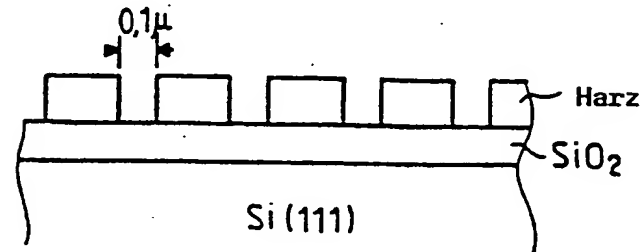
11. Verfahren zur Herstellung einer spitzen Mikrokathode unter Anwendung des Verfahrens eines der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es vor dem zweiten Herstellungsschritt eine Phase der Herstellung einer dritten Schicht (2) aus einem elektrisch leitenden Material aufweist, auf den eine weitere Phase der Herstellung einer vierten Schicht (3) aus einem dielektrischen Material folgt, das als Passivierungsschicht dient.

EP 0 443 920

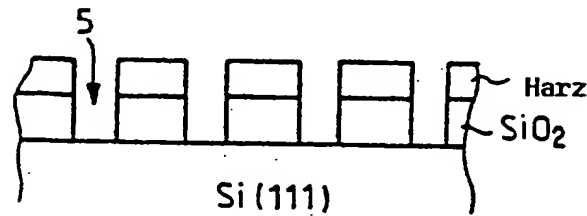




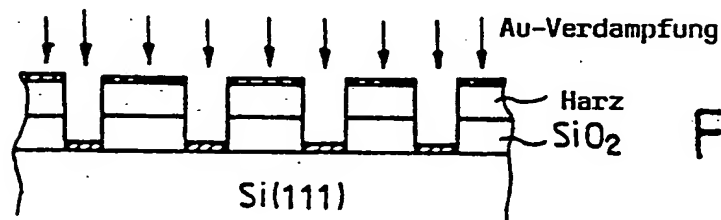
FIG_2-a



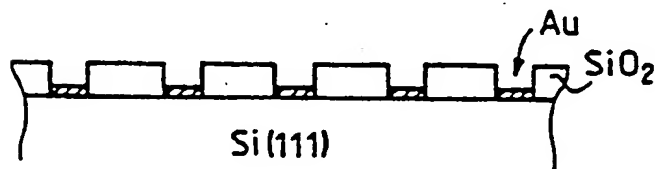
FIG_2-b



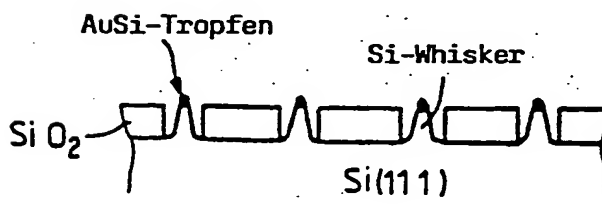
FIG_2-c



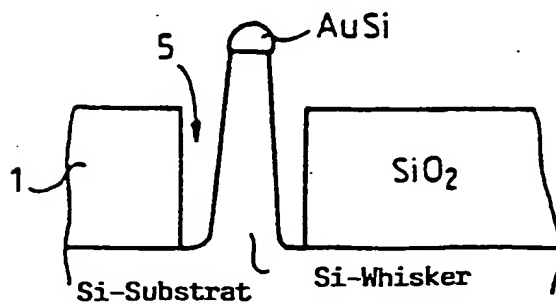
FIG_2-d



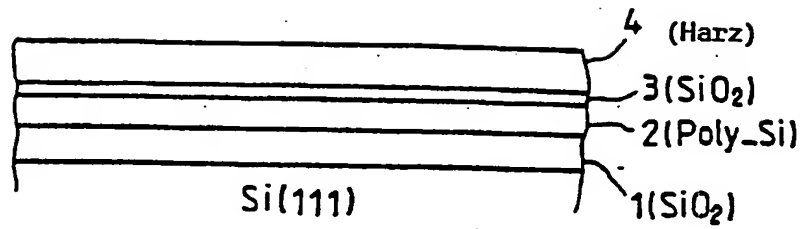
FIG_2-e



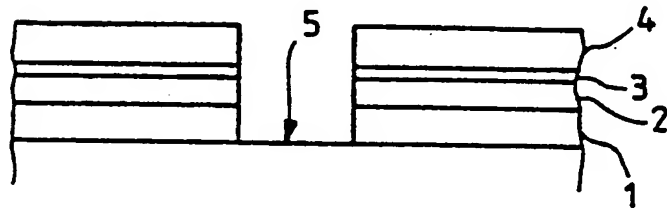
FIG_2-f



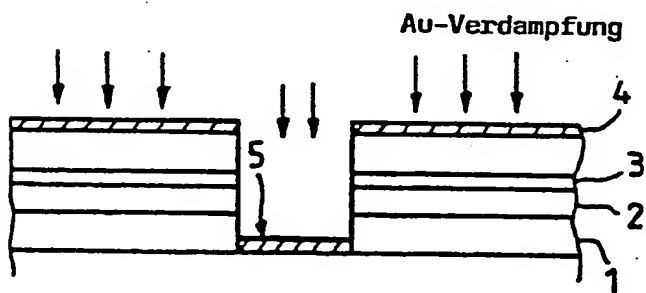
FIG_2-g



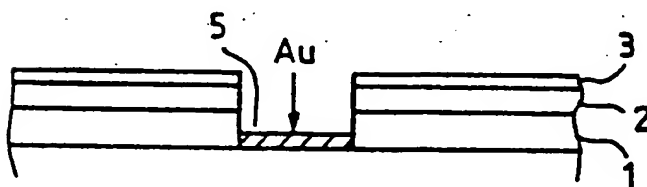
FIG_4-a



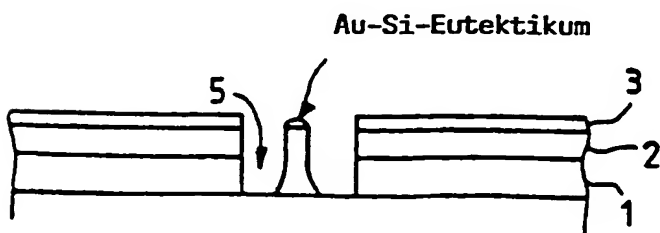
FIG_4-b



FIG_4-c

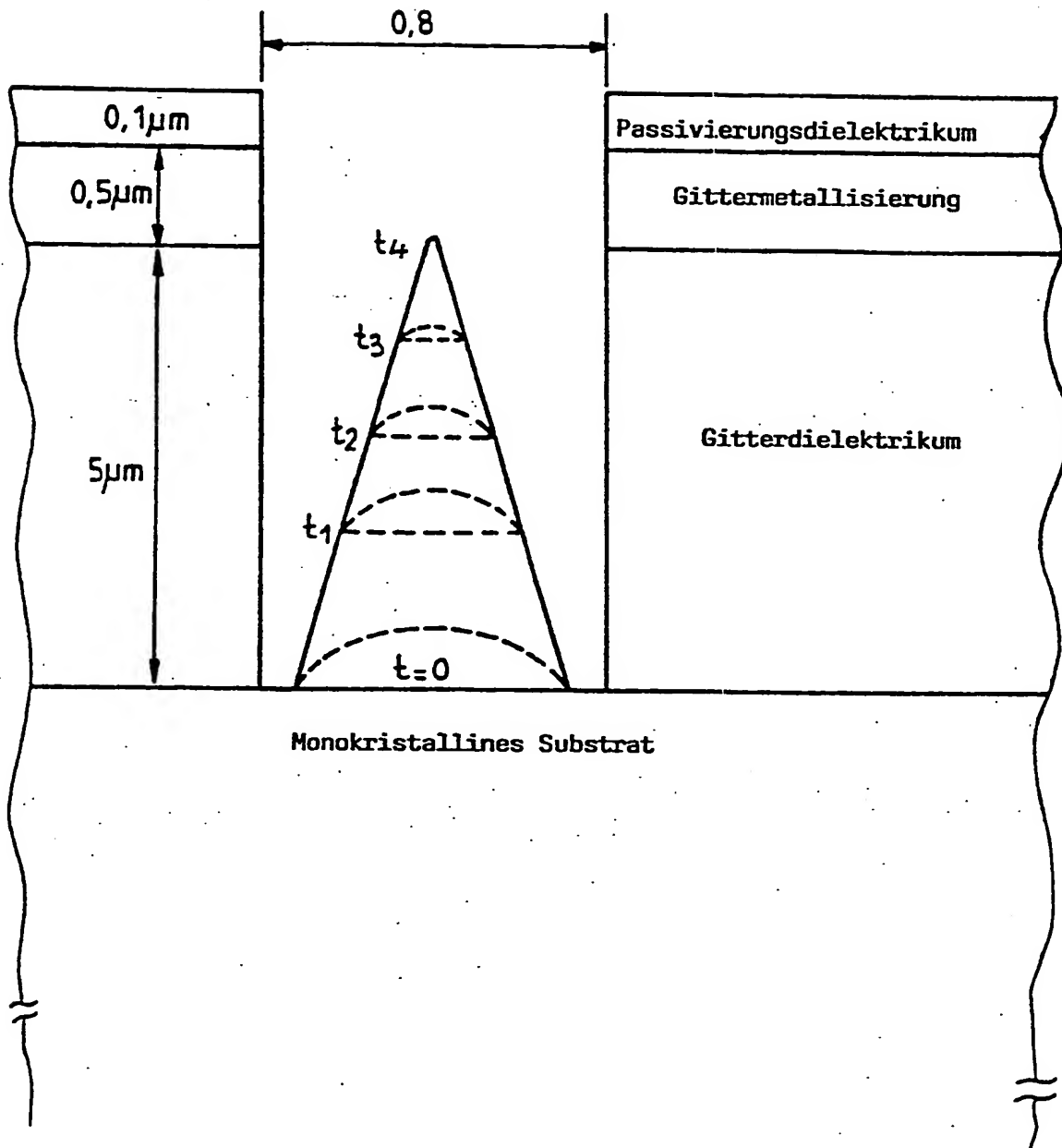


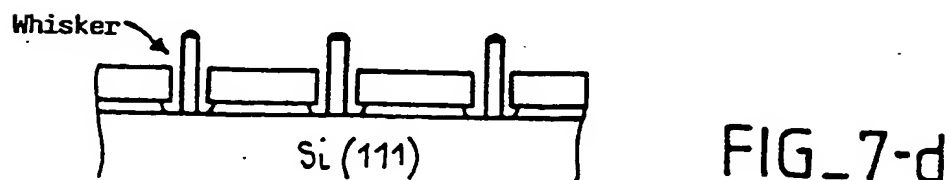
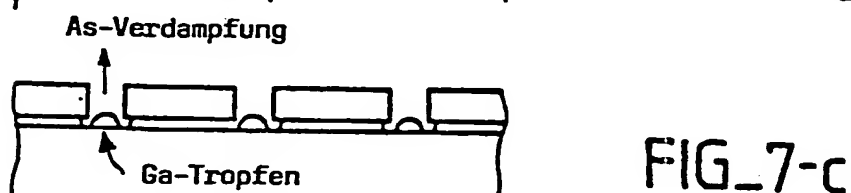
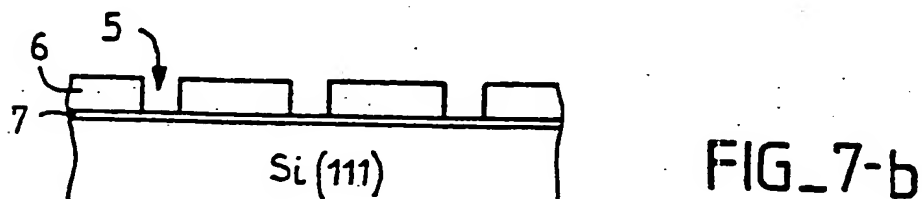
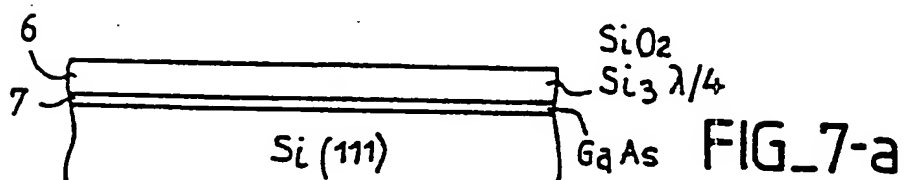
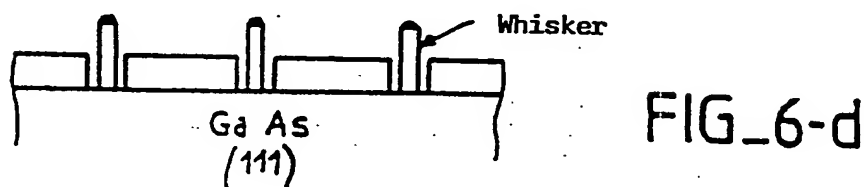
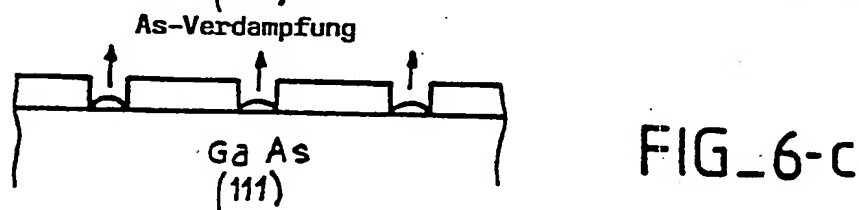
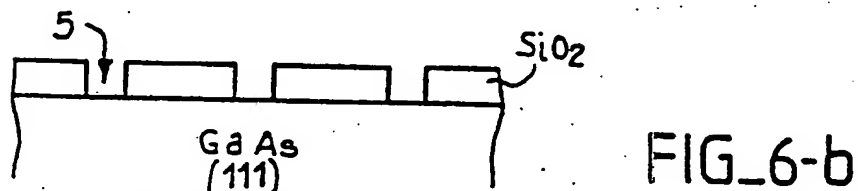
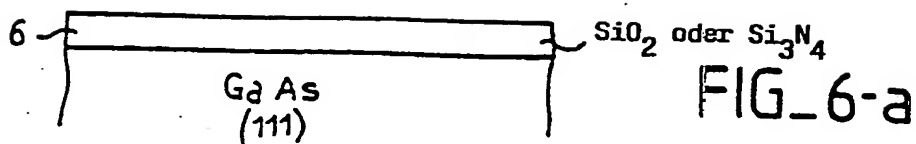
FIG_4-d



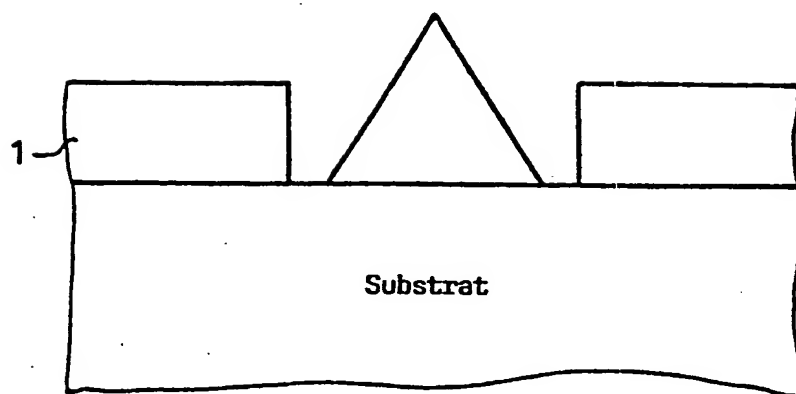
FIG_4-e

FIG_5

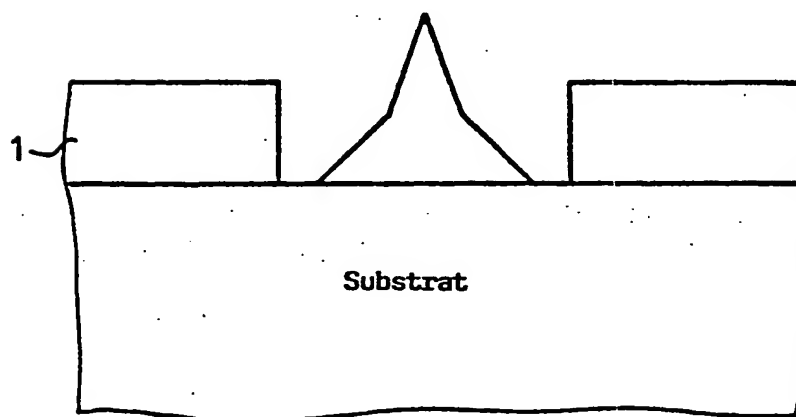




FIG_8



FIG_9



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.